

CONCURSUL STUDENTESC DE CHIMIE ANALITICĂ ȘI CHIMIE COORDINATIVĂ "PETRU SPACU"

21 Aprilie 2018

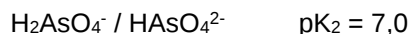
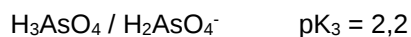
FACULTATEA DE CHIMIE APLICATĂ ȘI ȘTIINȚA MATERIALELOR
UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI



Subiecte

1. Chimie analitică (15p)

Acidul arsenic, H_3AsO_3 , este un acid triprotic. Cuplurile acido-bazice asociate disocierii sale în mediu apos sunt:



A. Calculați pH-ul unor soluții apoase de:

1. H_3AsO_4 având concentrația de $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$
2. NaH_2AsO_4 având concentrația de $3,3 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$

B. Calculați și trasați curba de titrare pentru titrarea unui volum de 10 cm^3 dintr-o soluție de arsenat de sodiu 10^{-1} mol/dm^3 folosind un volum $V \text{ cm}^3$ de acid azotic 10^{-1} mol/dm^3 .

1. Calculați volumele V_{E1} , V_{E2} , V_{E3} (în cm^3) pentru cele trei puncte de echivalență.
2. Determinați pH-ul caracteristic punctelor de semi-echivalență, cât și pentru $V = 3,5 \times V_{E1}$

C. Alegeți din tabel indicatorul cel mai potrivit primei echivalențe dacă este admisă o eroare de indicator = 1%.

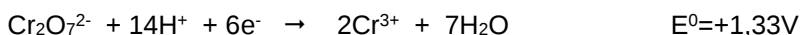
Indicator	Domeniu pH	Variație culoare	pK_a
Metil oranj	3,0 – 5,3	Roșu - galben	3,5
Bromcrezol	5,2-6,8	Galben - violet	6,4
Albastru de bromtimol	6,0 – 7,6	Galben-albastru	7,3
Fenolftaleină	8,0 - 10	Incolor - roz	9,5
o-Crezolftaleină	8,2 – 9,8	Incolor – violet/roșu	9,0
Timolftaleină	8,8 – 10,5	Incolor - albastru	9,2
Indigo carmin	11,6 – 13,0	Albastru - galben	12,1

2. Chimie analitică (15p)

Știați că stabilizatorul pentru conservele de fasole și sparanghel este E512? Acest stabilizator, alimentar folosit ca antioxidant pentru alimente este de fapt clorura stanoasă. Doza zilnică acceptată este de 2 mg/kg corp . Urmărirea conținutului în clorură stanoasă a produselor astfel conservate devine importantă.

Dozarea clorurii stanoase se poate realiza prin titrare redox cu dicromat de potasiu în mediu de acid clorhidric.

A. Cunoscând potențialele de reducere standard pentru semireacțiile:



calculați valoarea potențialului la echivalență pentru titrarea a 20 cm^3 soluție de SnCl_2 având concentrația $0,1 \text{ N}$, cu o soluție de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($F = 1,0000$) în mediu acid de HCl .

Scrieți reacția redox completă și stabiliți coeficienții redox.

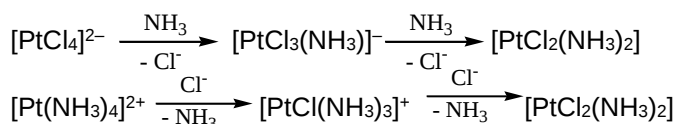
B. Calculați și trasați curba de titrare a 20 cm^3 soluție de SnCl_2 cu o soluție de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $0,1\text{N}$, considerând că soluția de titrare este standardizată ($F = 1,0000$).

C. Arătați semnificația punctului de pe curba de titrare ce corespunde la adaosul a 10 cm^3 soluție titrant ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

3. Chimie coordinativă (15p)

a) (1.5p) Pentru complexul $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ găsiți, pe lângă izomerii geometrici *cis* și *trans*, un al 3-lea compus care are aceeași formulă brută, dar conduce curentul electric în soluție.

b) (6p) Cunoscând că în complexii Pt(II) cu geometrie plan-pătrată, liganzii din sfera de coordinare orientează substituția liganzilor pe principiul: liganzul (σ -donor) cel mai polarizabil orientează noul substituent în *trans* față de el (efect *trans*), arătați ce izomer se obține în fiecare caz:

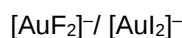
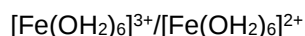


Constantele de formare AgX
HSAB (Hard and Soft (Lewis) Acids and Bases sau teoria Pearson :
bazele Lewis mai slabe, liganzi mai polarizabili

logK	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Ag ⁺	0.4	3.3	4.7	6.6

c) (6p) Stabiliți cei trei izomeri cu structură plan-pătrată ai compusului $[\text{Pt}(\text{I})(\text{Br})(\text{Cl})(\text{NH}_3)]^-$ și arătați cum se pot obține din $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ toți izomerii compusului $[\text{Pt}(\text{I})(\text{Br})(\text{Cl})(\text{NH}_3)]^-$.

d) (1.5p) Folosind conceptele HSAB, apreciați ce specie este mai stabilă din perechile:



4. Chimie coordinativă (15p)

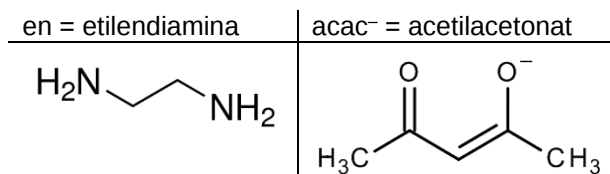
a) (10p) Stabiliți structurile și tipurile izomerilor posibili pentru următoarele combinații complexe octaedrice:

- $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{en})_2][\text{Co}(\text{edta})]$
- $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Co}(\text{SCN})_4]$

b) (3p) Pentru speciile următoare, apreciați care este semi-procesul redox favorabil, cel de reducere sau cel de oxidare?



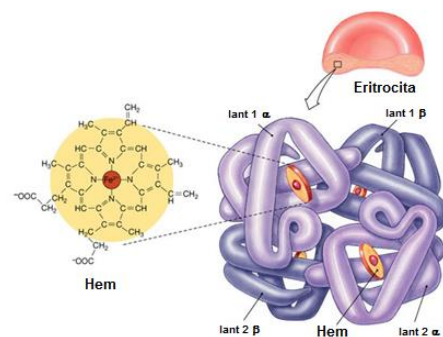
c) (2p) Indicați specia mai puțin solubilă în solvenți polari din perechea $\text{K}_3[\text{Ni}(\text{CN})_5]$ / $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{CN})_5]$.

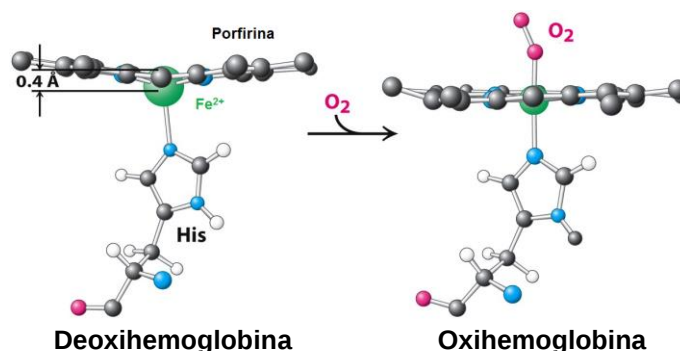


5. 30p Hemoglobina (abreviere **Hb**) este o metaloproteină cu fier (Fe^{2+}) din globulele roșii (eritrocite) ale animalelor vertebrate și are rolul, indispensabil vieții, de transportor de oxigen din plămâni în restul organismului.

În organismul uman, hemoglobina este o proteină heterotetramerică (4 centre Fe^{2+}) formată din subunități peptidice identice α_1 , α_2 și β_1 , β_2 . În cavitățile formate prin înfășurarea elicoidală a acestor subunități se află câte 4 molecule de **hem**: un complex în care Fe^{2+} este pentacoordinat prin 4 atomi de azot ai unui macrociclu porfirinic (în plan) și de un atom de azot de la o histidină proximală (sub planul format de Fe^{2+} -porfirină). Forma aceasta în care Fe^{2+} este pentacoordinat, în geometrie piramida pătrată deformată, se numește **deoxihemoglobină**.

Prin legarea reversibilă a oxigenului la Fe^{2+} se obține **oxihemoglobina**, în care Fe^{2+} devine hexacoordinat și geometria complexului este a unui octaedru.



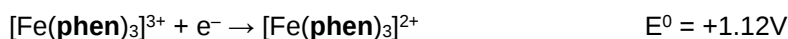
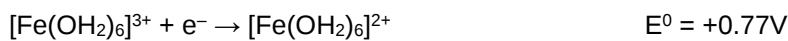


Știind că:

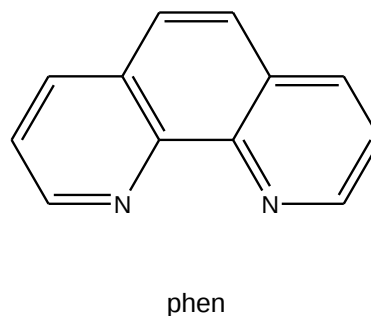
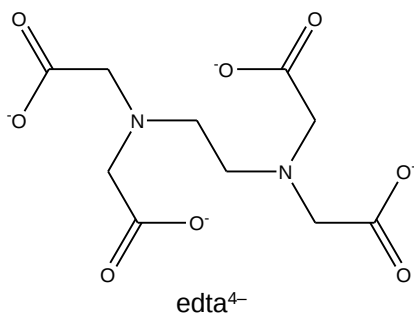
- a) **(6p)** în deoxyhemoglobină, ionul Fe^{2+} este pentacoordinat și are configurație de spin maxim, iar în oxihemoglobină, ionul Fe^{2+} este hexacoordinat și are configurație de spin minim, scrieți configurațiile ionilor Fe^{2+} și discutați proprietățile magnetice ale acestora în câmpul liganzilor.
- b) **(18p)** Carența (anemia feriprivă) sau excesul de fier (hemocromatoza) reprezintă două tulburări majore în metabolismul fierului în organism. Pentru diagnosticarea acestora, se determină hemoglobina¹ și fierul seric total.

Într-o metodă de dozare a fierului seric, fierul legat de proteine este eliberat sub formă de ioni $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$, Fe^{3+} este redus cu un agent reducător la Fe^{2+} și $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ formează cu **fenantrolina** (phen) un complex roșu, $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$.

- Pe baza valorilor potențialelor standard de reducere, (3p) apreciați stabilitatea Fe^{3+} și $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ în condițiile coordinării cu acești liganzi și (1p) arătați dacă se poate folosi **edta**⁴⁻ ca anticoagulant în pregătirea probei de sânge.

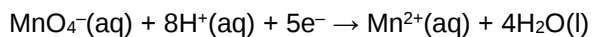
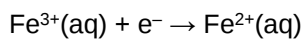


- (9p) Schițați formulele structurale pentru $[\text{Fe}(\text{edta})]^-$ și $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$. Ce număr de coordinație au ionii centrali? Dacă ionii complecși prezintă izomerie, indicați tipul și desenați formulele structurale ale izomerilor.

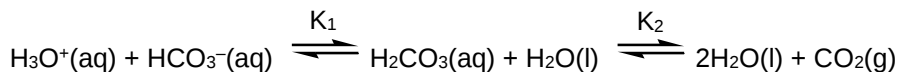
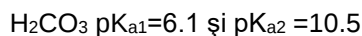


- (5p) $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ se poate determina și prin titrare redox: dacă 5 g hemoglobină necesită pentru titrare 32.9 mL soluție KMnO_4 0.0019 M, ce procent masic de Fe^{2+} este în hemoglobină? Calculați masa molară a hemoglobinei.

¹ Hemoglobina se determină prin oxidarea Fe^{2+} (**Hb**) la Fe^{3+} (**methemoglobină**, **met-Hb**) cu $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, urmată de formarea cianmethemoglobinei prin reacția cu KCN. Methemoglobina nu transportă oxigen, dar un procent de 1-2% de methemoglobina este normal în organismul uman $\{\text{met-Hb}(\text{Fe}^{3+}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Hb}(\text{Fe}^{2+}), E^0 = +0.17\text{V}\}$. Peste această valoare se manifestă methemoglobinemia cauzată de oxigenarea insuficientă a țesuturilor.

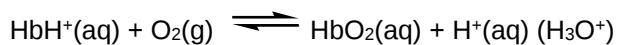


- c) **(6p)** În interiorul celulelor roșii, o metaloenzimă catalizează transformarea CO_2 și H_2O în H_2CO_3 . Acesta există pentru un timp foarte scurt înainte de a se descompune în HCO_3^{-} și H_3O^{+} .



- (3p) Pentru o concentrație a H_2CO_3 de 0.012 M, calculați concentrația necesară de HCO_3^{-} pentru a asigura un sistem tampon cu $\text{pH}=7.4$.

- echilibrul deoxihemoglobină $\xrightleftharpoons{\text{O}_2}$ oxihemoglobină este controlat de pH și rolul sistemului $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^{-}$ este foarte important în procesul de respirație.



(1.5p) Explicați de ce în cazul unei respirații accelerate pH-ul sangelui crește.

(1.5p) Indicați (folosind principiul Le Châtelier) acțiunile de reglare a pH-ului când $\text{pH}<7.4$ și $\text{pH}>7.4$.